

AN 1999:420925 CAPLUS
 DN 131:120909
 ED Entered STN: 08 Jul 1999
 TI Preparation of episulfides and their polymers, and heat-resistant tough optical materials
 IN Amagai, Shoichi; Takeuchi, Motoharu
 PA Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 25 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C07D331-02
 ICS C08G059-30; C08G075-06; G02B001-04; G02C007-02; C07D303-34
 CC 63-7 (Pharmaceuticals)
 Section cross-reference(s): 27, 35, 38, 73

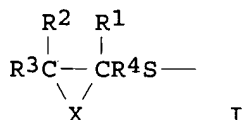
FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 11180977	A2	19990706	JP 1998-224770	19980807
JP 1997-283638	A	19971016		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 11180977	ICM	C07D331-02
	ICS	C08G059-30; C08G075-06; G02B001-04; G02C007-02; C07D303-34

GI



AB The optical materials, especially plastic eyeglass lenses, are prepared by polymerization

of episulfides I, $\text{X} = \text{S}, \text{O}$, average $S/X \geq 50\%$; $R^1-R^3 = \text{C1-10}$ hydrocarbyl, H; $R^4 = \text{C0-10}$ hydrocarbyl, except $ZS[(CH_2)lS]mZ$ and $(ZSCH_2CH_2S)uC[[(CH_2)nH]x][[(CH_2SZ)y](CH_2SCH_2CH_2SZ)z$ ($Z = \text{thioglycidyl}$, glycidyl; the average rate of thioglycidyl against the total $Z \geq 50\%$; $l = 1-6$; $m, y, z = 0-4$; $n = 0-3$; $u, x = 0, 1$; $x + y + z + u = 4$). Treatment of β -methylepichlorohydrin with H_2S gave 83% 2,6-dimethyl-1,2:6,7-diepoxy-4-thiaheptane, which was treated with thiourea to afford 84% 2,6-dimethyl-1,2:6,7-diepithio-4-thiaheptane (II). II homopolymer showed heat resistance 130°, strength 1.5 J, refractive index 1.67, and Abbe number 39.

ST eyeglass episulfide polymer heat resistance toughness; optical material episulfide polymer heat resistance

IT Polythioethers
 Polythioethers

RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); TEM (Technical or engineered material use); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy; preparation of episulfides and their polymers for heat-resistant tough optical materials)

IT Epoxy resins, biological studies
 Epoxy resins, biological studies

RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); TEM (Technical or engineered material use); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (polythioether-; preparation of episulfides and their polymers for

heat-resistant tough optical materials)

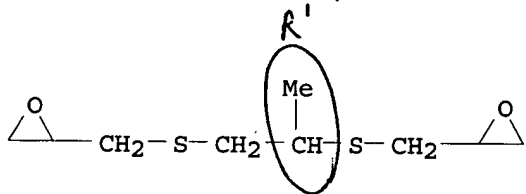
IT Eyeglass lenses
Heat-resistant materials
Optical materials
(preparation of episulfides and their polymers for heat-resistant tough optical materials)

IT 224563-40-0P 230950-19-3DP, sulfurated, homopolymer 230950-30-8P
230950-31-9P 230950-32-0P 230950-33-1P 230950-34-2P 230950-35-3P
230950-36-4P 230950-37-5P 230950-38-6P
RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); TEM (Technical or engineered material use); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)
(preparation of episulfides and their polymers for heat-resistant tough optical materials)

IT 106-89-8, reactions 598-09-4, β -Methylepichlorohydrin 814-67-5,
1,2-Dimercaptopropane 4532-64-3, 2,3-Dimercaptobutane 170016-25-8
170016-26-9 170016-27-0 170016-30-5 230950-24-0 230950-27-3
230950-29-5
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(preparation of episulfides and their polymers for heat-resistant tough optical materials)

IT 224563-33-1P 224563-34-2P 224563-35-3P 224563-38-6P 224563-39-7P
230950-19-3P 230950-20-6P 230950-21-7P 230950-22-8P
230950-23-9P 230950-25-1P 230950-26-2P 230950-28-4P
RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)
(preparation of episulfides and their polymers for heat-resistant tough optical materials)

RN 230950-21-7 REGISTRY
ED Entered STN: 06 Aug 1999
CN Oxirane, 2,2'-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis(thiomethylene)]bis- (9CI) (CA
INDEX NAME)
FS 3D CONCORD
MF C9 H16 O2 S2
SR CA
LC STN Files: CA, CAPLUS



PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT

- 1 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
- 1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 1999-439461

DERWENT-WEEK: 199942

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Novel episulphide compound- used in production of thin lenses

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC[MITN]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0283638 (October 16, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 11180977 A	July 6, 1999	N/A	025	C07D 331/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11180977A	N/A	1998JP0224770	August 7, 1998

INT-CL (IPC): C07D303/34, C07D331/02, C08G059/30, C08G075/06, G02B001/04, G02C007/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11180977A

BASIC-ABSTRACT:

A compound having one or more episulphide structures is represented by the following formula (I): X = S or O, provided that the number of S is, in average, 50% or more relative to the total number of S and O constituting the 3-membered ring; R1, R2 and R3 = independently 1-10C hydrocarbon group or H; R4 = 0-10C hydrocarbon chain; provided that the episulphide compound shown by formula (II) and (III) and the episulphide compound having cyclic skeleton are excluded. l = 1- 6; m = 0 - 4; Eps = thioglycidyl group or glycidyl group; and the number of S in this X is, on average, 50% or more relative to the total of S and O. x = an integer of 0 to 1; y = an integer of 0 to 4; z = an integer of 0 to 4; u = an integer of 0 to 1; n = an integer of 1 to 3; provided that x+y+z+u = 4.

ADVANTAGE - The cured resin optical material obtained, by polymerisation and curing of the compound serves to give a resin optical material having the balance of high refractive index and good Abbe number a sufficiently high heat-resistance and mechanical strength. Thus, the present invention serves to prepare a remarkably thin lens and to impart weight-saving of the lens.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NOVEL EPISULPHIDE COMPOUND PRODUCE THIN LENS

DERWENT-CLASS: A41 A89 E13 P81

CPI-CODES: A01-E08; E07-A03A; E07-B02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

F012 F013 F017 F019 F100 F199 F200 F299 H5 H592
H598 H599 H9 L650 L699 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M231 M232 M233
M240 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315
M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M343
M373 M383 M391 M392 M413 M510 M522 M523 M530 M540
M710 M903 M904 Q110

PAT-NO: JP411180977A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11180977 A
TITLE: NEW EPISULFIDE COMPOUND
PUBN-DATE: July 6, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AMETANI, SHOICHI	N/A
TAKEUCHI, MOTOHARU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI GAS CHEM CO INC	N/A

APPL-NO: JP10224770

APPL-DATE: August 7, 1998

INT-CL (IPC): C07D331/02, C08G59/30 , C08G075/06 , G02B001/04 , G02C007/02
, C07D303/34

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound having one or more episulfide structure each containing threemembered ring structure-constituting sulfur atoms in a specific value or larger, capable of simultaneously imparting high heat resistance and high strength to optical material having good balances between reflective indexes and Abbe numbers, and useful as a raw material for spectacle plastic lenses.

SOLUTION: A compound of formula II (X is S or O wherein the number of S atoms is on the average

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-180977

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 D 331/02

C 0 7 D 331/02

C 0 8 G 59/30

C 0 8 G 59/30

75/06

75/06

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

G 0 2 C 7/02

G 0 2 C 7/02

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-224770

(22) 出願日 平成10年(1998) 8月7日

(31) 優先権主張番号 特願平9-283638

(32) 優先日 平9(1997)10月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 雨谷 章一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 竹内 基晴

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

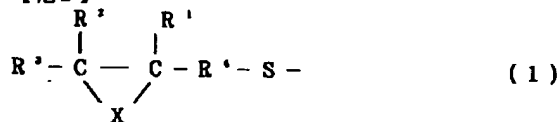
(54) 【発明の名称】 新規なエビスルフィド化合物

(57) 【要約】

【課題】 良好な屈折率とアッペ数のバランスを有する光学材料に高い耐熱性と強度を同時に付与した新規な含硫黄化合物を提供すること。

【解決手段】 下記(1)式で表される構造を少なくとも1個以上有する新規なエビスルフィド化合物。

【化1】

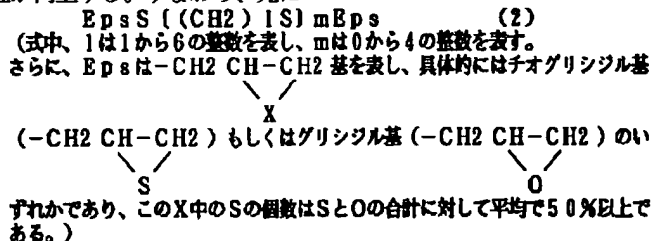


(式中、XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。R¹、R²、R³はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素を示し、R⁴は炭素数0~10の炭化水素鎖を表す。)

い。一方、光学材料に要求されるもう一つの重要な性能として色収差が少ないことが挙げられる。色収差はアップベ数が高い程良好となるため高アップベ数材料が望まれる。すなわち、高屈折率と高アップベ数の同時実現も望まれている。しかしながら、一般に、アップベ数は屈折率の上昇に伴い低下する傾向を示し、従来技術の化合物を原料とするプラスチック材料では、屈折率1.50から1.55の場合アップベ数は約50から55が、屈折率1.60の場合40、屈折率1.66の場合31程度が限界であった。

【0003】さらに、従来技術、特にチオウレタン材料等の場合、高屈折率発現のためには原料硫黄化合物の分子量が大となり、このため架橋密度が低下し、高アップベ数発現のためにはアルキル基含有量が増加し、このため原料化合物を構成する分子の剛直性が低下し、結果として耐熱性が低下する。つまり、従来技術により得られるエビスルフィド化合物、ポリチオール化合物とイソシアネート化合物による光学材料では、高い屈折率とアップベ数と十分に高い耐熱性のバランスが得られなかった。この問題を解決するために、本願発明者らは屈折率1.70程度の場合アップベ数36程度を有する光学材料を可能とするエビスルフィド構造を有する新規な直鎖状（特開平9-71580）、分岐状（特開平9-110979）、環状（特開平9-6790）の含硫黄化合物を見だし、先に特許出願を行った。これらの化合物から得られる光学材料は光学物性は十分に高いものでありかつ、プラスチックレンズ材料に通常要求される耐熱性と強度に関しては満足されるものであった。

【0004】しかしながら、耐熱性に関しては、レンズ加工時の熱履歴、および使用環境を考慮した場合さらに改良が望ましいことは言うまでもなく、強度に関しても安全性の面から一層の改良が望ましいことは言うまでもない。耐熱性が十分に高い場合、レンズの染色やコート等の加工時に熱変形やコートクラックが発生しにくく歩留まり、品質向上に有利である。さらに強度が十分高い場合、眼鏡用レンズとしての安全性が向上するばかりか、孔あけ加工等の作業性が向上する。すなわち、先に*



【化6】

*見いだしたエビスルフィド構造を有する新規な含硫黄化合物は、屈折率1.70程度の場合アップベ数36程度を有する高光学物性材料が得られ、しかも耐熱性、強度も必要性能を満たしているが、主鎖が単純な構造でかつポリスルフィド構造だけから成るために耐熱性および強度の一層の改良には限界があった。このため、主鎖構造上の何らかの改良が必要であり、ひいては、主鎖を構成する新規な硫黄化合物の発明が必要な状況にあった。

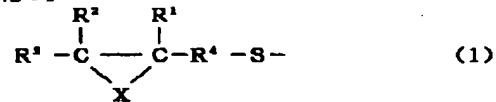
【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、良好な屈折率とアップベ数のバランスを有する光学材料に高い耐熱性と強度を同時に付与した新規な含硫黄化合物を見出すことにある。従来技術により得られるエビスルフィド化合物による光学材料では、高屈折率化は満足されるものの、単独では十分に高い耐熱性と強度が同時に得られないことに課題があった。

【0006】

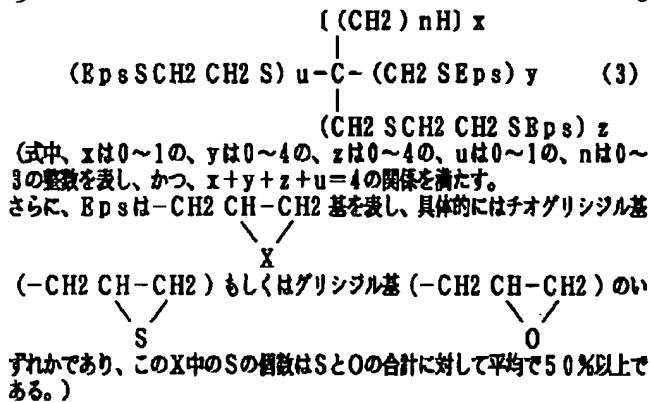
20 【課題を解決するための手段】本発明者らは高光学物性を有する光学材料に高い耐熱性と強度を同時に付与することを検討した結果、本発明の課題は下記（1）式で表される構造を少なくとも1個以上有する新規なエビスルフィド化合物から得られる光学材料により解決することが明らかになった。

【化4】



（式中、XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。R¹、R²、R³はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示し、R⁴は炭素数0～10の炭化水素鎖を表す。ただし、下記（2）式および（3）式で表されるエビスルフィド化合物と環状骨格を有するエビスルフィド化合物を除く。）

【化5】



上記(1)式で表される構造を少なくとも1個以上有する新規なエビスルフィド化合物は、直鎖状、分岐状、エステル結合等の含有等を問わずに本発明の効果が得られる。また、(1)式で表される構造を少なくとも1個以上有する新規なエビスルフィド化合物は、(1)式で表される構造が好ましくは両者合わせて2個以上あること、または(1)式で表される構造1個と(1)式で表される以外のエビスルフィド構造が1個以上あることが耐熱性を高める面から望ましい。(1)式において、XはSまたはOを表すが、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上であり、好ましくは70~100%、より好ましくは80~100%、特に好ましくは100%である。 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素を表すが、好ましくは炭素数1~6の炭化水素基または水素であり、より好ましくは炭素数1~4の炭化水素基または水素である。また、 R^4 は炭素数0~10の炭化水素鎖を表すが、好ましくは炭素数1~8の炭化水素基または水素であり、より好ましくは炭素数1~10の炭化水素基または水素である。(1)式において、X中のSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で80%以下、特に50%以下の場合、硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されず、さらに化合物の反応性低下に伴*

*い高温条件下での重合が必要となるために材料に着色が生じる。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちいずれかもしくは複数が炭素数7~10の炭化水素基の場合、硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されない。 R^4 は炭素数0~10の炭化水素鎖を表すが、これは分岐状でも環状を含んでも構わない。 R^4 の炭素数が7~10の炭化水素基では硫黄含有量が低下し高屈折率が達成されずさらに耐熱性が低下し、Oの場合は化合物が不安定となる。これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の炭化水素基の炭素数を骨格構造に合わせて適当に選択することにより、より詳細な屈折率とアッペ数のバランスの制御が可能である。

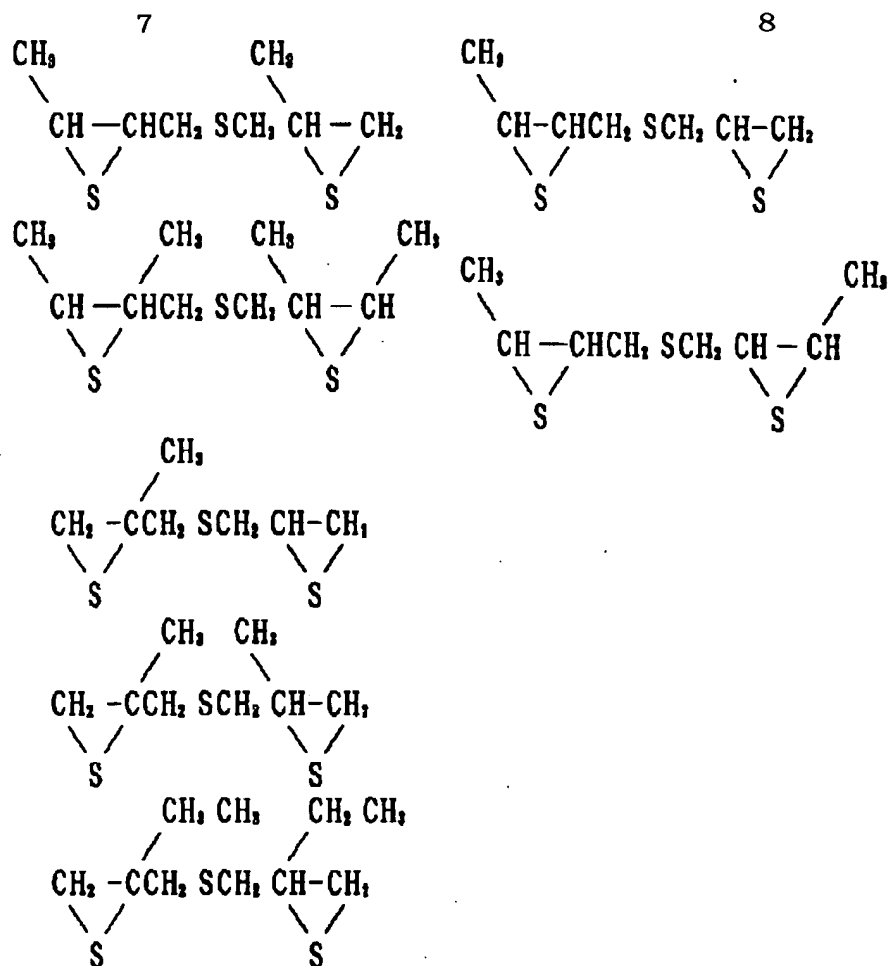
【0007】本発明の化合物およびこれを重合硬化して得られる光学材料の性能は以上のように R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の数およびX中のSの割合により決定される。好ましい例としてエビスルフィド環上アルキル置換型エビスルフィド化合物、骨格アルキル置換型エビスルフィド化合物、分岐ポリスルフィド型エビスルフィド化合物、エステル構造含有エビスルフィド化合物等が挙げられる。これらの好ましい具体例のいくつかを例示的に以下に実際に示す。

【0008】エビスルフィド環上アルキル置換型エビスルフィド化合物の好ましい具体例としては、

【化7】

(5)

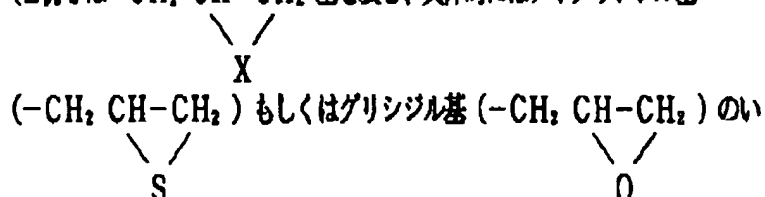
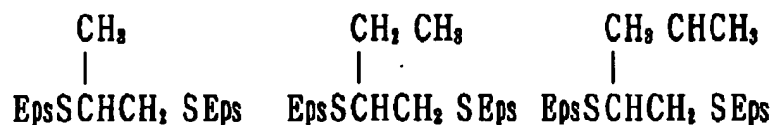
特開平11-180977



等の化合物が挙げられる。

*の好ましい具体例としては、

【0009】骨格アルキル置換型エビスルフィド化合物*30 【化8】



であり、このX中のSの個数はSとOの合計に対して平均で50%以上である。
)

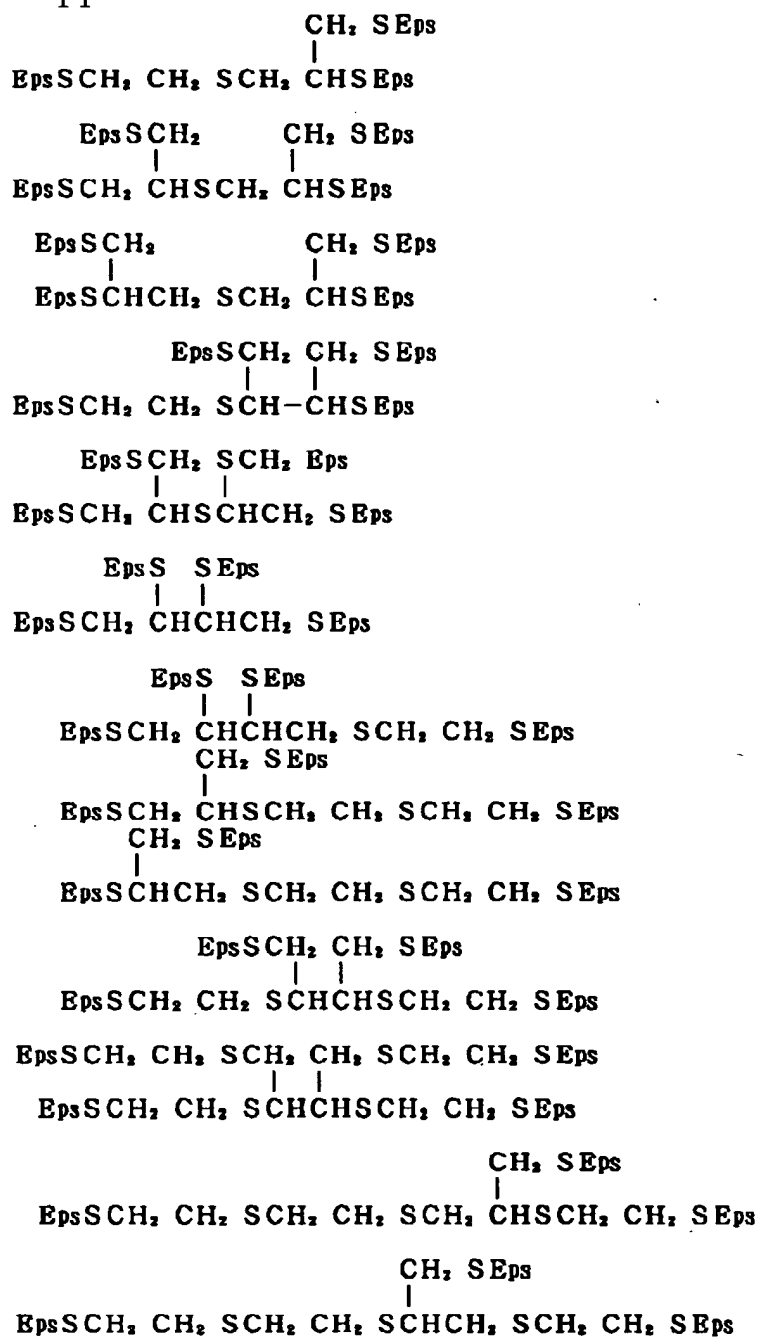
等の化合物が挙げられる。

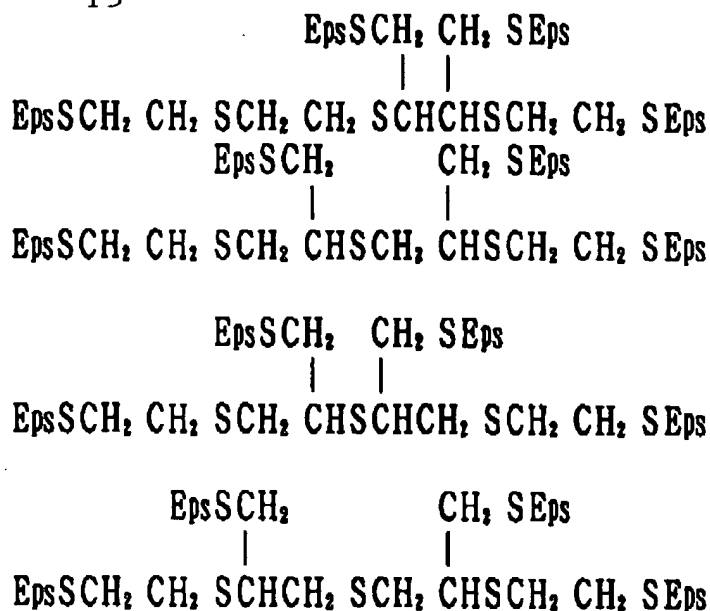
* 物の好ましい具体例としては、

【0010】分岐ポリスルフィド型エビスルフィド化合*

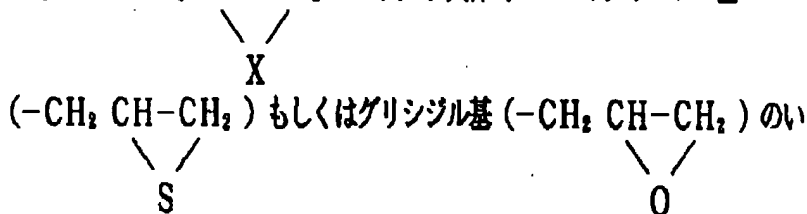
【化9】

11





(E_n)は、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 基を表し、具体的にはチオグリシジル基



すれか等の化合物が挙げられる。

【0011】エステル構造含有エビシロフィド化合物の好ましい具体例としては、 β -エビチオプロパノール (30) (β -エビチオプロピルチオアセテート)、 β -エビチオプロパノール (β -エビチオプロピルチオプロピオネート)、 β -エビチオプロパノール (β -エビチオプロピルチオブテネート)、 β -エビチオプロピルチオエタノール (β -エビチオプロピルチオアセテート)、 β -エビチオプロピルチオエタノール (β -エビチオプロピルチオプロピオネート)、 β -エビチオプロピルチオエタノール (β -エビチオプロピルチオブテネート)、 β -エビチオプロピルチオエチルチオエタノール (β -エビチオプロピルチオアセテート)、 β -エビチオプロピルチオエチルチオエチルチオール (β -エビチオプロピルチオプロピオネート)、 β -エビチオプロピルチオエチルチオエチルチオール (β -エビチオプロピルチオブテネート)、 β -エビチオプロピルチオ酢酸無水物、 β -エビチオプロピルチオプロピオン酸無水物、 β -エビチオプロピルチオ酪酸無水物、エチレングリコールビス (β -エビチオプロピルチオアセテート)、エチレングリコールビス (β -エビチオプロピルチオプロピオネート)、プロピレングリコールビス (β -エビチオプロピルチオアセテート)、プロピレングリコールビス (β -*50)

*エピチオアプロビルチオアプロビオネート)、ジエチレング
リコールビス(β -エピチオアプロビルチオアセテ
ト)、ジエチレングリコールビス(β -エピチオアプロ
ビルチオアプロビオネート)、1, 4-シクロヘキサンジ
オールビス(β -エピチオアプロビルチオアセテ
ト)、1, 4-シクロヘキサンジオールビス(β -エピチオ
アプロビルチオアプロビオネート)、トリメチロールア
ロパンビス(β -エピチオアプロビルチオアセテ
ト)、トリメ
チロールアロパンビス(β -エピチオアプロビルチオア
プロビオネート)、トリメチロールアロパントリス(β -
エ
ピチオアプロビルチオアセテト)、トリメチロールア
ロ
パントリス(β -エピチオアプロビルチオアプロビオネ
ト)、ペンタエリスリトールビス(β -エピチオアプロ
ビ
ルチオアセテト)、ペンタエリスリトールビス(β -
エ
ピチオアプロビルチオアプロビオネート)、ペンタエリス
リ
トールトリス(β -エピチオアプロビルチオアセテ
ト)、ペンタエリスリトールトリス(β -エピチオア
プ
ロビルチオアプロビオネート)、ペンタエリスリトールテ
ト
ラキス(β -エピチオアプロビルチオアセテト)、ペン
タ
エリスリトールテトラキス(β -エピチオアプロビル
チ
オアプロビオネート)、2, 5-ヒドロキシメチル-1,
4-ジチアンビス(β -エピチオアプロビルチオアセテ
ト)

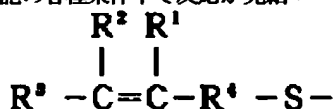
ト)、2, 5-ヒドロキシメチル-1, 4-ジチアンビス(β -エピチオプロピルチオプロピオネート)、カテコールビス(β -エピチオプロピルチオアセテート)、カテコールビス(β -エピチオプロピルチオプロピオネート)、レゾルシノールビス(β -エピチオプロピルチオアセテート)、レゾルシノールビス(β -エピチオプロピルチオプロピオネート)、ハイドロキノビス(β -エピチオプロピルチオアセテート)、ハイドロキノビス(β -エピチオプロピルチオプロピオネート)、2-(β -エピチオプロピルチオ)シュウ酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2-(β -エピチオプロピルチオ)コハク酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2-(β -エピチオプロピルチオ)グルタル酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、3-(β -エピチオプロピルチオ)グルタル酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2-(β -エピチオプロピルチオ)アジピン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、3-(β -エピチオプロピルチオ)アジピン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2, 3-ビス(β -エピチオプロピルチオ)コハク酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2, 3-ビス(β -エピチオプロピルチオ)グルタル酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2, 4-ビス(β -エピチオプロピルチオ)グルタル酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2, 3-ビス(β -エピチオプロピルチオ)アジピン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2, 4-ビス(β -エピチオプロピルチオ)アジピン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、2, 5-ビス(β -エピチオプロピルチオ)アジピン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、3, 4-ビス(β -エピチオプロピルチオ)アジピン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、3-チアペンタン-1, 5-ジカルボン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、3, 4-ジチアヘキサン-1, 6-ジカルボン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、3, 5-ジチアヘキサン-1, 7-ジカルボン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル、4-(β -エピチオプロピルチオエチルカルボキシメチルチオ)-3, 5-ジチアヘキサン-1, 7-ジカルボン酸ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)エステル等が挙げられる。

【0012】本発明の、新規なエビスルフィド化合物は、メルカプト基を有する硫黄化合物(硫化水素を含む)またはこれらの金属塩等と、エピクロヒドリン、アルキルエピクロヒドリンに代表されるエピハロヒドリンまたはアルキルエピハロヒドリンとをアルカリ存在下で反応させて、(1)式でXがOであるエボキシ構造を有する化合物を得、ついで、該エボキシ化合物を、チ

オシアン酸塩、チオ尿素、トリフェニルホスフィンルフィド、3-メチルベンゾチアゾール-2-チオン等のチア化剤と、好ましくはチオシアン酸塩、チオ尿素と反応させ製造される。アルキルエピハロヒドリン化合物は使用する硫黄化合物の2倍モルを使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは2~5倍モル使用し反応する。より好ましくは2~3倍モルを使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、アルキルエピハロヒドリンあるいは硫黄化合物のいずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等があげられる。反応は量論以上の塩基の存在下において容易に進行する。塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等の三級アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物等があげられるが、好ましいものは、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物であり、より好ましいものは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等である。また、この反応において、テトラブチルアンモニウムブロミド等の相関移動触媒を用いてもかまわない。反応温度は通常0~100℃で実施されるが、好ましくは0~60℃である。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが、通常10時間以下が適当である。

【0013】(1)式のXがOであるエボキシ化合物より本発明の新規なエビスルフィド化合物を製造する方法において、チア化剤としてチオシアン酸塩を使用する場合、好ましいチオシアン酸塩は、アルカリまたはアルカリ土類金属の塩であり、より好ましいものは、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムである。また、チア化剤であるチオシアン酸塩、チオ尿素は量論的にはエボキシ化合物のエボキシ基数に対応するモル数を使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは量論~量論の5倍モル使用し反応する。より好ましくは量論~量論の2.5倍モルを使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわないが、溶媒を使用するときは、チオシアン酸塩あるいはチオ尿素さらにはエボキシ化合物いずれかが可溶のものを使用することが望ましい。具体例としては、水、メタノール、エタノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等があげられ、これらの併用使用、例えば、アルコール類と水の組み合わせ

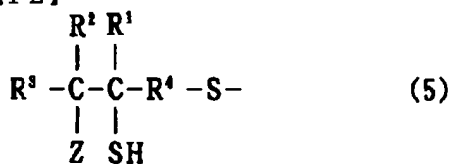
せ、エーテル類、ヒドロキシエーテル類、ハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類とアルコール類の組み合わせ等は効果的な場合がある。また、反応液中に酸および酸無水物等を重合抑制剤として添加することは、反応成績を上げる面から有効な手段である。酸および酸無水物等の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、発煙硫酸、ホウ酸、ヒ酸、リン酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、蔞酸、酒石酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、無水硝酸、無水硫酸、酸化ホウ素、五酸化ヒ酸、五酸化リン、無水クロム酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、シリカゲル、シリカアルミナ、塩化アルミニウム等があげられ、これらのいくつかを併用することも可能である。添加量は通常反応液総量に対して0.001~10wt%の範囲で用いられるが、好ましくは0.01~1wt%である。反応温度は通常0~100℃で実施されるが、好ましくは20~70℃である。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結*



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つは水素ではない。 R^4 は炭素数0~10の炭化水素鎖を表す。)

【0015】さらに、別法としては(1)式において(4)式で表される構造を有するハロメルカプタン化合物より脱ハロゲン化水素反応により製造することも有力な方法である。

【化12】



(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つは水素ではない。 R^4 は炭素数0~10の炭化水素鎖を表す。 Z は塩素あるいは臭素原子を表す。)

ハロメルカプタンは、上述の(5)式で表される不飽和化合物と例えば塩化イオウ類から、容易に合成できることが知られている(例えば、F. Lautenschlaegerら、J. Org. Chem., 34, 396 (1969))。

【0016】本発明のエビスルフィド化合物は、硬化触媒の存在下あるいは不存在下に、加熱重合し樹脂を製造することができる。好ましい方法は硬化触媒を使用する※50

*する時間であればかまわないが通常20時間以下が適当である。反応生成物は酸性水溶液を用いた洗浄によって、得られる化合物を安定性を向上せしめることが可能である。酸性水溶液に用いる酸の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸、ヒ酸、リン酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、蔞酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸等があげられる。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。これらの酸の水溶液は通常pH6以下で効果を現すが、より効果的な範囲はpH3以下である。

【0014】以上とは別の製法として、上記(1)式のXがOであるエポキシ化合物を、対応する下記(4)式で表される不飽和化合物を有機過酸、アルキルヒドロペルオキシド、過酸化水素等による酸化により製造しこれを上述の方法により上記(1)式のエビスルフィド化合物とする方法も挙げられる。

【化11】

※方法であり、硬化触媒はアミン類、フォスフィン類、鉍酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸等が使用される。具体例としては、

(1) エチルアミン、n-プロピルアミン、sec-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、i-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミステリルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-アロポキシプロピルアミン、3-イソアロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェニルアミン、 α -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級アミン；エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス(3-

アミノプロキシ)エタン、1, 3-ビス(3-アミノ
 プロキシ)-2, 2'-ジメチルプロパン、アミノエ
 チルエタノールアミン、1, 2-, 1, 3-あるいは
 1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは
 1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-あ
 りいは1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,
 3-あるいは1, 4-ビスアミノプロピルシクロヘキサ
 ン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-あ
 りいは4-アミノピペリジン、2-あるいは4-アミノ
 メチルピペリジン、2-あるいは4-アミノエチルピ
 ペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロ
 ピルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-ア
 ミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メン
 タンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルピペラジ
 ン、o-, m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-
 あるいは2, 6-トリレンジアミン、2, 4-トルエ
 ンジアミン、m-アミノベンジルアミン、4-クロロ
 o-フェニレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレ
 ンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレ
 ンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、
 1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、ベン
 ジジン、4, 4'-ビス(o-トルイジン)、ジアニジ
 ン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-
 (4, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4, 4'-
 -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジア
 ニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,
 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(o-
 クロロアニリン)、3, 9-ビス(3-アミノプロピ
 ル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]
 ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロ
 ピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘ
 キサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、
 テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミ
 ン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミノプロピル
 ピペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルピペラジ
 ン)、1, 4-ビス(アミノプロピルピペラジン)、
 2, 6-ジアミノピリジン、ビス(3, 4-ジアミノフ
 ェニル)スルホン等の1級ボリアミン; ジエチルアミ
 ン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-s
 ec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペ
 ンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルア
 ミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミ
 ン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジ
 ン、ピペリジン、2-, 3-, 4-ピコリン、2, 4-
 -, 2, 6-, 3, 5-ルベチジン、ジフェニルアミ
 ン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベン
 ジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミ
 ン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等
 の2級アミン; N, N'-ジメチルエチレンジアミン、
 N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N,

N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-
 -ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメ
 チル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-
 1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-
 -ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジ
 アミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミ
 ノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、
 N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N,
 N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-
 -ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエ
 チル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-
 1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-
 -ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジ
 ン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホ
 モピペラジン、1, 1-ジ(4-ピペリジル)メタ
 ン、1, 2-ジ(4-ピペリジル)エタン、1, 3-
 -ジ(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ(4-
 -ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級
 ボリアミン; トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ
 -n-プロピルアミン、トリiso-プロピルアミ
 ン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3-
 -メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、
 トリiso-ブチルアミン、トリsec-ブチルア
 ミン、トリベンチルアミン、トリ-3-ベンチルアミ
 ン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルア
 ミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリドデシ
 ルアミン、トリラウリルアミン、ジシクロヘキシルエ
 チルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリシ
 クロヘキシルアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミ
 ン、N-メチルジヘキシルアミン、N, N-ジメチルシ
 クロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミ
 ン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジメ
 チルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミ
 ン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N,
 N-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミ
 ン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルアミノ-p
 -クレゾール、N, N-ジメチルアミノメチルフェノー
 ル、2-(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノー
 ル、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニ
 リン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N
 -メチルピペリジン、2-(2-ジメチルアミノエトキ
 シ)-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等の
 3級アミン; テトラメチルエチレンジアミン、ピラジ
 ン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス
 ((2-ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメ
 チレントトラミン、N, N, N', N'-テトラメチル
 -1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒ
 ドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N,
 N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミ
 ン、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチ

ル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ボリアミン;イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、3,3-ビス-(2-エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキルイミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダゾール類;1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のアミジン類;以上

に代表されるアミン系化合物。
(2)上記(1)のアミン類とハロゲン、鉍酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との4級アンモニウム塩。

(3)上記(1)のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(4)トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリ-iso-プロピルフォスフィン、トリ-n-ブチルフォスフィン、トリ-n-ヘキシルフォスフィン、トリ-n-オクチルフォスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジメチルフェニルフォスフィン、ジエチルフェニルフォスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルフォスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類。

(5)塩酸、硫酸、硝酸、磷酸、炭酸等の鉍酸類およびこれらの半エステル類。

(6)3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。

(7)有機酸類およびこれらの半エステル類

(8)ケイ酸、四フッ化ホウ酸。

(9)ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジクロリドおよびトリブチルスズクロリド等のスズ化合物。

等である。これらのなかで硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノ

アミン、3級ボリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、フォスフィン、スズ化合物であり、より好ましいものは、エビスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する化合物である、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ボリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、フォスフィン類である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、(1)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物1モルに対して通常0.0001モルから1.0モル使用するが、好ましくは、0.0001モルから0.5モル、より好ましくは、0.0001モルから0.1モル未満、最も好ましくは、0.0001モルから0.05モル使用する。硬化触媒の量がこれより多いと硬化物の屈折率、耐熱性が低下し、また着色する。これより少ないと十分に硬化せず耐熱性が不十分となる。

【0017】本発明において重合硬化した材料にさらに耐酸化性を付与せしめるために、坑酸化成分としてSH基1個以上有する化合物を単独もしくは公知の酸化防止剤と併用して使用することも可能である。上述のSH基を1個以上有する化合物を、以下により具体的に示す。メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、アリルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、tert-ノニルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、4-クロロベンジルメルカプタン、メチルチオグリコーレート、エチルチオグリコーレート、n-ブチルチオグリコーレート、n-オクチルチオグリコーレート、メチル(3-メルカプトプロピオネート)、エチル(3-メルカプトプロピオネート)、3-メトキシブチル(3-メルカプトプロピオネート)、n-ブチル(3-メルカプトプロピオネート)、2-エチルヘキシル(3-メルカプトプロピオネート)、n-オクチル(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、2-メルカプトプロパノール、2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、2-フェニル-2-メルカプトエタノール、2-フェニル-2-ヒドロキシアチルメルカプタン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、2-メルカプト-1,3-プロパンジオール等のモノメルカプタン類;メタンジチオール、1,2-ジメルカプトエタン、1,2-ジメルカプトプロパン、2,2-ジメルカプトプロパン、1,3-ジメルカプトプロパン、1,2,3-トリメルカプトプロパン、1,4-ジメルカプトプロパン、1,6-ジメルカプトヘキサン、ビス(2-メルカ

アトエチル)スルフィド、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 5-ジメルカプト-3-オキサペンタン、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジチオール、3, 4-ジメトキシブタン-1, 2-ジチオール、2-メルカプトメチル-1, 3-ジメルカプトプロパン、2-メルカプトメチル-1, 4-ジメルカプトブタン、2-(2-メルカプトエチルチオ)-1, 3-ジメルカプトプロパン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパン、1, 1, 1-トリ(メルカプトメチル)プロパン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1, 4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 1-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 4-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 3-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 2-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(2-メルカプトエチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1-チアン、2, 5-ビス(2-メルカプトエチル)-1-チアン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、ビス(4-メルカプトフェニル)エーテル、2, 2-ビス(4-メルカプトフェニル)プロパン、ビス(4-メルカプトメチルフェニル)スルフィド、ビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテル、2, 2-ビス(4-メルカプトメチルフェニル)プロパン、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3, 4-チオフェンジチオール、1, 2-ジメルカプト-3-プロパノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、グリセリルジチオグリコーレート等のポリメルカプタン類;チオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール、2-メチルチオフェノール、3-メチルチオフェノール、4-メチルチオフェノール、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、2-ヒドロキシチオフェノール、3-ヒドロキシチオフェノール、4-ヒドロキシチオフェノール等のチオフェノール類;アリルメルカプタン、2-ビニルベンジルメルカプタン、3-ビニルベンジルメルカプタン、4-ビニルベン

ジルメルカプタン等の不飽和基を有するメルカプタン類;としては、2-ビニルチオフェノール、3-ビニルチオフェノール、4-ビニルチオフェノール等の不飽和基を有するチオフェノール類をあげることができる。これらは、単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわず、本発明の化合物100重量部に対して0.001~40重量部使用可能である。

【0018】本発明の化合物は単独で十分良好な染色性を有するが、さらに染色性を向上せしめるために、染色性向上成分として、カルボン酸、メルカプトカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミド、1, 3-ジケトン、1, 3-ジカルボン酸、3-ケトカルボン酸およびそのエステル類、不飽和基を有する化合物と併用して使用することも可能である。より具体的には、カルボン酸類としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、メチルメルカプトプロピオネート、蔞酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、o-トルイル酸、m-トルイル酸、p-トルイル酸、2-メトキシ安息香酸、3-メトキシ安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸等をあげることができる。メルカプトカルボン酸類としては、チオグリコール酸、2-チオプロピオン酸、3-チオプロピオン酸、チオ乳酸、メルカプトコハク酸、チオリンゴ酸、N-(2-メルカプトプロピオニル)グリシン、2-メルカプト安息香酸、2-メルカプトニコチン酸、3, 3-ジチオイソ酪酸、ジチオグリコール酸、ジチオプロピオン酸等をあげることができる。ヒドロキシカルボン酸類としては、ヒドロキシ酢酸、 α -ヒドロキシプロピオン酸、 β -ヒドロキシプロピオン酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 β -ヒドロキシ酪酸、 γ -ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸等があげられる。アミド類としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、フタルアミド、イソフタルアミド、テレフタルアミド、ベンズアミド、トルアミド、4-ヒドロキシベンズアミド、3-ヒドロキシベンズアミド等をあげることができる。1, 3-ジケトン類としては、アセチルアセトン、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリオン等があげられる。1, 3-ジカルボン酸およびそのエステル類としては、マロン酸、2-メチルマロン酸等およびそれらのモノ、ジエステル類があげられる。3-ケトカルボン酸およびそのエステル類としては、アセト酢酸およびそのエステル類等があげられる。また、不飽和基を有する化合物として、アルコール類、フェノール類、メルカプタン類、チオフェノール類、メルカプトアルコール類、カルボン酸類、アミド類を以下に具体的に示す。不飽和基を有するアルコール類としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキ

シアロピルメタクリレート、3-ヒドロキシシアロピルアクリレート、2-ヒドロキシシアロピルメタクリレート、2-ヒドロキシシアロピルアクリレート、1, 3-ジメタクリロキシ-2-アロパノール、1, 3-ジアクリロキシ-2-アロパノール、1-アクリロキシ-3-メタクリロキシ-2-アロパノール、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ビス(2, 2, 2-トリメチロールエチル)エーテルのペンタメタクリレート、ビス(2, 2, 2-トリメチロールエチル)エーテルのペンタアクリレート、トリメチロールアロパンジメタクリレート、トリメチロールアロパンジアクリレート、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、シナミルアルコール、4-ビニルベンジルアルコール、3-ビニルベンジルアルコール、2-(4-ビニルベンジルチオ)エタノール、2-(3-ビニルベンジルチオ)エタノール、1, 3-ビス(4-ビニルベンジルチオ)-2-アロパノール、1, 3-ビス(3-ビニルベンジルチオ)-2-アロパノール、2, 3-ビス(4-ビニルベンジルチオ)-1-アロパノール、2, 3-ビス(3-ビニルベンジルチオ)-1-アロパノール、3-フェノキシ-2-ヒドロキシシアロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートビス(アクリレート)、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートビス(メタクリレート)、2-ヒドロキシエチルシアヌレートビス(アクリレート)、2-ヒドロキシエチルシアヌレートビス(メタクリレート)、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、アロパギルアルコール等のモノヒドロキシ化合物；ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、トリメチロールアロパンモノメタクリレート、トリメチロールアロパンモノアクリレート、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートモノ(アクリレート)、2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートモノ(メタクリレート)、2-ヒドロキシエチルシアヌレートモノ(アクリレート)、2-ヒドロキシエチルシアヌレートモノ(メタクリレート)、等のポリヒドロキシ化合物、また、2, 2-ビス〔4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロポキシ)フェニル〕アロパン等の後述するエポキシ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸の付加反応で生成する不飽和ポリヒドロキシ化合物等をあげることができる。不飽和基を有するフェノール類としては、2-ビニルフェノール、3-ビニルフェノール、4-ビニルフェノール等をあげることができる。不飽和基を有するメルカプトアルコール類としては、2-(4-ビニルベンジルチオ)-2-メルカプトエタノール、2-(3-ビニルベンジルチオ)-2-メルカプトエタノール、等をあげることができる。不飽和基を有するカルボン酸類としては、ア

クリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、マレイン酸、フマル酸、フタル酸モノアリルエステル、ケイ皮酸等をあげることができる。不飽和基を有するアミド類としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸類のアミド、N-ビニルホルムアミド等をあげることができる。耐熱性の観点から、好ましい化合物はメルカプトアルコール類、ヒドロキシチオフェノール類、不飽和基を有するアルコール類である。これらは、単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわず、本発明の化合物100重量部に対して0.001~40重量部使用可能である。

【0019】また、本発明のエビスルフィド化合物は前述の坑酸化成分と染色性向上成分の他に、ポリエビスルフィド中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物、あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、さらには、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物と硬化重合して製造することもできる。ポリエビスルフィド中のエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物としては、エポキシ化合物、公知のエビスルフィド化合物、多価カルボン酸無水物等があげられる。一方、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、メタクリル、アクリル、アリル、ビニル、芳香族ビニル等の不飽和基を有するエポキシ化合物、エビスルフィド化合物、カルボン酸無水物等があげられる。単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物としては、メタクリル、アクリル、アリル、ビニル、芳香族ビニル等の不飽和基を有する化合物があげられる。以下にエビスルフィド基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物の具体例を示す。

【0020】エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、ビスフェノールスルフィド、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-アロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールアロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトール、1, 3-

グリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ビス(2, 2, 2-トリメチロールエチル)エーテルのヘキサアクリレート、ビス(2, 2, 2-トリメチロールエチル)エーテルのヘキサメタクリレート等の1価以上のアルコールとアクリル酸、メタクリル酸のエステル構造を有する化合物; アリルスルフィド、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物; アクロレイン、アクリロニトリル、ビニルスルフィド等のビニル化合物; スチレン、 α -メチルスチレン、メチルビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、 α -クロロスチレン、クロロビニルベンゼン、ビニルベンジルクロライド、パラジビニルベンゼン、メタジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物等があげられる。

【0025】また、ポリエビスルフィド中のエビスルフィド基および/またはエボキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物の好ましい具体例としてはエボキシ基あるいはエビスルフィド基を1個有する化合物をあげることができる。より具体的には、エチレンオキシド、プロピレオキシド、グリシドール等のモノエボキシ化合物類、酢酸、アロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のグリシジルエステル類、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類あるいは、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド等のモノエビスルフィド化合物、上述のモノカルボン酸とチオグリシドール(1, 2-エビチオ-3-ヒドロキシプロパン)から誘導される構造を有するチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル(1, 2-エビチオプロピルオキシメタン)、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチ

オグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類をあげることができる。これらの中でより好ましいものはエビスルフィド基を1個有する化合物である。

【0026】本発明のポリエビスルフィド中のエビスルフィド基および/またはエボキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物とは、硬化重合触媒の存在下、硬化重合し製造することができる。硬化触媒は、前述のアミン類、ホスフィン類、酸類等が使用される。具体例としては、前述のものがここでも使用される。

【0027】さらに、不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、例えば、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、ter-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ter-ブチルパーオキシネオデカノエート、ter-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、ter-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-ter-ブチルパーオキシド等のパーオキシド類; クメンヒドロパーオキシド、ter-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類; 2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-〔(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ〕ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物等の公知の熱重合触媒、ベンゾフェノン、ベンゾインベンゾインメチルエーテル等の公知の光重合触媒が挙げられる。これらのなかで好ましいものは、パーオキシド類、ヒドロパーオキシド類、アゾ系化合物であり、より好ましいものは、パーオキシド類、アゾ系化合物であり、最も好ましいものは、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾ

ビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチル-バレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)2, 2'-アゾビス、(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物である。またこれらは、全て混合使用することができる。ラジカル重合開始剤の配合量は、組成物の成分や硬化方法によって変化するので一概には決められないが、通常は組成物総量に対して0.01wt%~5.0wt%、好ましくは0.1wt%~2.0wt%の範囲である。

【0028】また、本発明のエビスルフィド化合物を重合硬化して光学材料を得るに際して、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また、本発明のエビスルフィド化合物は重合中に型から剥がれやすい場合は、公知の外部および/または内部密着性改善剤を使用または添加して、得られる硬化材料と型の密着性を制御向上せしめることも必要である。ここに言う内部密着性改善剤とは、例えば、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物等と言い、本発明のエビスルフィド化合物100重量部に対して0.0001~5重量部使用することができる。逆に、本発明のエビスルフィド化合物が重合後に型から剥がれにくい場合は、公知の外部および/または内部離型剤を使用または添加して、得られる硬化材料の型からの離型性を向上せしめることも可能である。ここに言う内部離型剤とは、フッ素系ノニオン界面活性剤、シリコン系ノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩、燐酸エステル、酸性燐酸エステル、オキシアルキレン型酸性燐酸エステル、酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、オキシアルキレン型酸性燐酸エステルのアルカリ金属塩、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、パラフィン、ワックス、高級脂肪族アミド、高級脂肪族アルコール、ポリシロキサン類、脂肪族アミンエチレンオキシド付加物等があげられる。

【0029】本発明のエビスルフィド化合物を重合硬化して得るに際し、原料となるポリエビスルフィド、さらには所望に応じて前述の抗酸化成分、染色性向上成分、硬化触媒、不飽和基を有しエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な例えばグリシジルメタクリレート、チオグリシジルメタクリレート(グリシジルメタクリレートのエポキシ基をエビスルフィド化したもの)等を併用する場合、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合可能な単量体、さらには、密着性改善剤もしくは内

部離型剤、既述の抗酸化成分以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤混合後、次の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。すなわち、混合後の原料を必要であれば外部離型剤が塗布されたガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。原料エビスルフィドおよび副原料の抗酸化成分、染色性向上成分、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物は、単独反応可能な場合は単独および/または反応可能な他の原料および/または副原料との組み合わせで、また、単独反応が不可能な場合は反応可能な他の原料および/または副原料との組み合わせで、その一部または全量を注型前に触媒の存在下または非存在下、攪拌下または非攪拌下で-100~160℃で、0.1~48時間かけて予備的に反応せしめた後組成物を調製して注型を行う事も可能である。ここで言う単独反応可能とは、原料または副原料が単独反応が不可能な化合物のみからなる場合、または、単独反応が不可能でかつ互いに反応不可能な複数の成分より成る場合を言う。硬化時間は0.1~100時間、通常1~48時間であり、硬化温度は-10~160℃、通常-10~140℃である。重合は所定の重合温度で所定時間の保持、0.1℃~100℃/hの昇温、0.1℃~100℃/hの降温およびこれらの組み合わせで行うことができる。また、硬化終了後、材料を50から150℃の温度で10分から5時間程度アニール処理を行う事は、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じて染色、ハードコート、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、主原料であるエビスルフィドと所望により使用されるエビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エビスルフィド基および/またはエポキシ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される、抗酸化成分、硬化触媒、ラジカル重合開始剤、さらには密着性改善剤、安定剤等は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。各原料および副原料はいかなる順序で混合してもかまわない。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基

本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇を来した注型操作を困難にする等適当ではない。混合温度は-20℃から100℃程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は-10℃から50℃、さらにに好ましいのは、-5℃から30℃である。混合時間は、1分から5時間、好ましくは5分から2時間、さらに好ましくは5分から30分、最も好ましいのは5分から15分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行う事は、後の中型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は0.1mmHgから700mmHg程度で行うが、好ましいのは10mmHgから300mmHgである。さらに、主原料、副原料を混合前あるいは混合後にマイクロフィルター等で不純物等を濾過し除去することは光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。

【0030】

【発明の効果】本発明の化合物を重合硬化して得られる硬化樹脂光学材料により、従来技術の化合物を原料とする限り困難であった高い屈折率と良好なアッペ数のバランスを有する樹脂光学材料に、十分に高い耐熱性と強度を同時に付与せしめることが可能となった。すなわち本発明により、レンズの飛躍的な薄肉化と軽量化が実現可能となった。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られた重合物の評価は以下の方法で行った。屈折率(nD)、アッペ数(αD)：アッペ屈折計を用

元素分析値：	(分析値)	(計算値)
C	46.28%	46.55%
H	6.99%	6.84%
S	46.43%	46.61%

マススペクトル(EI)：M⁺ 206 (理論分子量206)

赤外吸収スペクトル：620cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

¹H-NMR：3.2ppm (m, 2H)
2.8ppm (m, 2H)
2.7ppm (m, 2H)
2.4ppm (m, 2H)
1.3ppm (m, 6H)

¹³C-NMR：50.0ppm, 41.6ppm, 33.6ppm, 30.3ppm

さらに、本化合物100重量部にN,N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で5時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を、表1に示した。

*い、25℃で測定した。

耐熱性：5kg荷重ビカット法で針が0.1mm侵入した温度。

強度：2mm厚の平板の落球試験において、試験板中の50%の枚数が破損する破壊エネルギー。

【0032】実施例1

攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコにテトラブチルアンモニウムブロマイド50gをβ-メチルエピクロルヒドリン11.52kg (108.1mol)に溶かし入れ、液温28~36℃で硫化水素1.84kg (54.05mol)を通じた。液温を10℃まで冷却し、20%食塩水47.4kgを加えた。その後、同温度で35%水酸化ナトリウム16.67kg (145.9mol)を滴下した。反応混合物にトルエン25.2lを加え抽出し、トルエン層を水33.6lで2回洗浄した。トルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を留去し、純度98% (GC測定)で無色液状の2,6-ジメチル-1,2:6,7-ジエポキシ-4-チアヘプタン7.84kg (理論量83%)を得た。

次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに2,6-ジメチル-1,2:6,7-ジエポキシ-4-チアヘプタン435.7g (2.5mol)とチオ尿素761.2g (10.0mol)および無水酢酸41.0g (0.4mol)さらに溶媒としてトルエン2.6Lおよびメタノール2.6L仕込み、28℃で8時間30分間反応した。反応後トルエンで抽出し、10%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ433.4g (収率84%)の生成物を得た。元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、生成物は2,6-ジメチル-1,2:6,7-ジエピチオ-4-チアヘプタンと判明した。

*【0033】実施例2

攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに、テトラブチルアンモニウムブロマイド50gをβ-メチルエピクロルヒドリン11.52kg (108.1mol)に溶かし入れ、さらに、水酸化ナトリウム80g (2.0mol)を水800mlに溶かした水溶液を加

※50

35

え、液温28〜36℃で硫化水素1.84kg(54.05mol)を通じた。液温を10℃まで冷却し、20%食塩水47.4kgを加えた。その後、同温度で35%水酸化ナトリウム16.67kg(145.9mol)を滴下した。反応混合物にトルエン25.2Lを加えて反応物を抽出し、トルエン層を水33.6kgで2回洗浄した。トルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、溶媒を留去し、純度98%(GC)で無色液状の2,6-ジメチル-1,2:6,7-ジエポキシ-4-チアヘプタン7.92kg(理論量の84%)を得た。10
次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管を装備したフラスコに2,6-ジメチル-1,2:6,7-ジエポキシ-4-チアヘプタン435.7g(2.5mol)とチオ尿素570.9g(7.5mol)および無水酢酸41.0g(0.4mol)さらに溶媒としてトルエン2.6Lおよびメタノール2.6L仕込み、28℃で8時間30分間反応した。反応後、反応物をトルエンで抽出し、10%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ410.4gの生成物を得た。元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、生成物は2,6-ジメチル-1,2:6,7-ジエポキシ-4-チアヘプタンと判明した。得られた生成物は、NMRスペクトルより、(1)式中のR¹=CH₃, R²およびR³=H、R⁴=CH₃、X中のSの個数は、三員環を構成するSとOの合計に対して平均で85%であった。重合硬化後、得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および*

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	42.61%	42.81%
H	6.59%	6.39%
S	53.73%	50.80%

マスマスペクトル(EI): M⁺ 252 (理論分子量252)

赤外吸収スペクトル: 620cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

¹H-NMR: 3.1ppm (m, 2H)
2.9-2.6ppm (m, 11H)
1.2ppm (m, 3H)

¹³C-NMR: 43.8ppm, 41.6ppm, 41.0ppm,
40.1ppm, 32.7ppm, 32.5ppm,
25.7ppm, 21.0ppm

さらに、本化合物100重量部にN,N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表1に示した。

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	44.91%	45.07%
H	6.99%	6.81%
S	47.99%	48.13%

マスマスペクトル(EI): M⁺ 266 (理論分子量266)

赤外吸収スペクトル: 620cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

36

*強度を測定した結果を表1に示した。

【0034】実施例3

1,2-ジメルカプトプロパン1.0mol(108.2g)とエビクロルヒドリン2.0mol(185.1g)を、液温を10℃まで冷却し、水酸化ナトリウム10mmol(0.4g)を水4mlに溶かした水溶液を加え、この温度で1時間攪拌した。その後、液温を40-45℃前後に保ちながら2時間攪拌した。室温に戻し、水酸化ナトリウム2mol(80.0g)を水80mlに溶かした水溶液を、液温を40-45℃前後に保ちながら滴下しその後、液温を40-45℃前後に保ちながら3時間攪拌した。反応混合物に水100mlを加え、トルエン200mlで抽出し、トルエン層を水100mlで3回洗浄した。トルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、無色透明液体の1,2-ビス(ジグリシジルチオ)プロパンを220.3g(理論量の100%)で得た。次いで得られた生成物1.0mol(220.2g)とチオ尿素3mol(228.4g)および無水酢酸0.1mol(10.2g)さらに溶媒としてトルエン0.4Lおよびメタノール0.4L仕込み、20℃で10時間反応した。反応後トルエンで抽出し、10%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ222.2g(収率88%)の生成物を得た。元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、生成物は1,2-ビス(β-エビチオプロピルチオ)プロパンと判明した。

※【0035】実施例4

実施例3において、1,2-ジメルカプトプロパンの代わりに2,3-ジメルカプトブタンを使用する以外は実施例3を繰り返した。得られた生成物は、元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、2,3-ビス(β-エビチオプロピルチオ)ブタンと判明した。

37

38

$^1\text{H-NMR}$: 3.1 ppm (m, 4H)
2.9-2.6 ppm (m, 8H)
1.2 ppm (m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$: 44.7 ppm, 41.4 ppm, 32.6 ppm,
25.8 ppm, 18.5 ppm

さらに、本化合物100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表1に示した。

【0036】実施例5

1, 5-ジメルカプト-2, 4-ジ(メルカプトメチル)-3-チアペンタン1.0mol (246.5g)とエピクロヒドリン4.0mol (370.1g)を液温を10℃まで冷却し、水酸化ナトリウム20mmol (0.8g)を水8mlに溶かした水溶液を加え、この温度で1時間攪拌した。その後、液温を40-45℃前後に保ちながら2時間攪拌した。室温に戻し、水酸化ナトリウム4mol (160.0g)を水160mlに溶かした水溶液を、液温を40-45℃前後に保ちながら滴下しその後、液温を40-45℃前後に保ちながら*

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	40.28%	40.41%
H	6.99%	5.65%
S	53.73%	53.94%

マスペクトル(EI): M^+ 534 (理論分子量534)

赤外吸収スペクトル: 620cm^{-1} (エピスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$: 3.2-2.6 ppm (m, 30H)

$^{13}\text{C-NMR}$: 43.8 ppm, 42.4 ppm, 38.6 ppm,
32.5 ppm, 25.7 ppm

さらに、本化合物100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表1に示した。

【0037】実施例6

実施例5において、1, 5-ジメルカプト-2, 4-ジ※

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	40.17%	40.33%
H	6.00%	5.85%
S	53.63%	53.83%

マスペクトル(EI): M^+ 654 (理論分子量654)

赤外吸収スペクトル: 620cm^{-1} (エピスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$: 3.1-2.5 ppm (m, 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$: 43.8 ppm, 43.5 ppm, 38.6 ppm,
38.3 ppm, 34.7 ppm, 32.5 ppm,
25.7 ppm

さらに、本化合物100重量部にN, N-ジエチルエタ★50★ノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに

*3時間攪拌した。反応混合物に水200mlを加え、トルエン400mlで抽出し、トルエン層を水200mlで3回洗浄した。トルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、無色透明液体の1, 5-ビス(ジグリシジルチオ)-2, 4-ビス(ジグリシジルチオメチル)-3-チアペンタンを470.8g (理論量の100%)で得た。次いで得られた生成物1.0mol (470.8g)とチオ尿素5mol (380.6g)および無水酢酸0.2mol (20.5g)さらに溶媒としてトルエン1.3Lおよびメタノール1.3L仕込み、20℃で10時間反応した。反応後トルエンで抽出し、10%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ480.1g (収率90%)の生成物を得た。元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、生成物は1, 5-ビス(β -エピチオアプロビルチオ)-2, 4-ビス(β -エピチオアプロビルチオメチル)-3-チアペンタンと判明した。

※(メルカプトメチル)-3-チアペンタンの代わりに1, 11-ジメルカプト-4, 8-ジ(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカンを使用する以外は実施例5を繰り返した。得られた生成物は、元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、1, 11-ビス(β -エピチオアプロビルチオ)-4, 8-ビス(β -エピチオアプロビルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカンと判明した。

調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表1に示した。

【0038】実施例7

実施例5において、1, 5-ジメルカプト-2, 4-ジ(メルカプトメチル)-3-チアペンタンの代わりに *

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	40.15%	40.33%
H	5.98%	5.85%
S	53.67%	53.83%

マスペクトル(EI): M^+ 654 (理論分子量654)

赤外吸収スペクトル: 620 cm^{-1} (エビスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$: 3.1-2.5 ppm (m, 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$: 45.6 ppm, 43.5 ppm, 40.6 ppm, 38.3 ppm, 38.0 ppm, 34.7 ppm, 32.4 ppm, 25.7 ppm

さらに、本化合物100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表1に示した。

【0039】実施例8

実施例5において、1, 5-ジメルカプト-2, 4-ジ※

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	40.15%	40.33%
H	6.01%	5.85%
S	53.66%	53.83%

マスペクトル(EI): M^+ 654 (理論分子量654)

赤外吸収スペクトル: 620 cm^{-1} (エビスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$: 3.1-2.5 ppm (m, 38H)

$^{13}\text{C-NMR}$: 45.9 ppm, 45.6 ppm, 43.8 ppm, 43.5 ppm, 40.6 ppm, 38.3 ppm, 38.0 ppm, 35.1 ppm, 34.7 ppm, 32.4 ppm, 25.7 ppm

さらに、本化合物100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表1に示した。

【0040】実施例9

トリメチロールプロパントリス(チオアセテート) 1.3 mol (445.2 g) とエピクロヒドリン 4.0 mol (370.1 g) を液温を10℃まで冷却し、水酸化ナトリウム 20 mmol (0.8 g) を水 8 ml に溶かした水溶液を加え、この温度で1時間攪拌した。その後、液温を40-45℃前後に保ちながら2時間攪拌した。室温に戻し、水酸化ナトリウム 4 mol (16

* 1, 11-ジメルカプト-5, 7-ジ(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカンを使用する以外は実施例5を繰り返した。得られた生成物は、元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、1, 11-ビス(β -エピチオプロピルチオ)-5, 7-ビス(β -エピチオプロピルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカンと判明した。

※ (メルカプトメチル)-3-チアペンタンの代わりに 1, 11-ジメルカプト-4, 7-ジ(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカンを使用する以外は実施例5を繰り返した。得られた生成物は、元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、1, 11-ビス(β -エピチオプロピルチオ)-4, 7-ビス(β -エピチオプロピルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカンと判明した。

★ 0.0 g) を水 160 ml に溶かした水溶液を、液温を40-45℃前後に保ちながら滴下しその後、液温を40-45℃前後に保ちながら3時間攪拌した。反応混合物に水 200 ml を加え、トルエン 400 ml で抽出し、トルエン層を水 200 ml で3回洗浄した。トルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去し、無色透明液体のトリメチロールプロパントリス(グリシジルチオアセテート)を 657.2 g (理論量の99%) で得た。次いで得られた生成物 1.0 mol (510.7 g) とチオ尿素 5 mol (380.6 g) および無水酢酸 0.2 mol (20.5 g) さらに溶媒としてトルエン 1.3 L およびメタノール 1.3 L 仕込み、20℃で10時間反応した。反応後トルエンで抽出し、10%硫酸水溶液で洗浄、水洗後過剰の溶媒を留去したところ2

41

42

59.9g (収率47%)の生成物を得た。元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、生成物はトリメ*

*チロールプロバントリス(β-エビチオプロビルチオアセテート)と判明した。

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	42.77%	42.98%
H	5.69%	5.41%
S	34.13%	34.43%

マスペクトル(EI): M⁺ 558 (理論分子量558)

赤外吸収スペクトル: 1740cm⁻¹ (エステル結合の伸縮振動)
620cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

¹H-NMR: 3.8ppm (s, 6H)
3.1ppm (m, 3H)
2.9ppm (s, 6H)
2.9-2.6ppm (m, 12H)
0.9ppm (s, 3H)

¹³C-NMR: 171.0ppm, 69.0ppm, 43.6ppm,
36.0ppm, 32.5ppm, 29.0ppm,
25.7ppm, 13.6ppm

さらに、本化合物100重量部にN,N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表1に示した。

【0041】実施例10

*

※実施例9において、トリメチロールプロバントリス(チオアセテート)の代わりにペンタエリスリトールテトラキス(チオアセテート)を使用する以外は実施例9を繰り返した。得られた生成物は、元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、ペンタエリスリトールテトラキス(β-エビチオプロビルチオアセテート)と判明した。

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	41.44%	41.64%
H	5.22%	5.03%
S	35.35%	35.58%

マスペクトル(EI): M⁺ 720 (理論分子量720)

赤外吸収スペクトル: 1740cm⁻¹ (エステル結合の伸縮振動)
620cm⁻¹ (エビスルフィド環の伸縮振動)

¹H-NMR: 3.8ppm (s, 8H)
3.1ppm (m, 4H)
2.9ppm (s, 8H)
2.9-2.6ppm (m, 16H)

¹³C-NMR: 171.0ppm, 63.0ppm, 43.6ppm,
36.0ppm, 32.5ppm, 29.3ppm
25.7ppm

さらに、本化合物100重量部にN,N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表1に示した。

【0042】実施例11

★

★実施例9において、トリメチロールプロバントリス(チオアセテート)の代わりにペンタエリスリトールテトラキス(β-エビチオプロビルチオプロピオネート)を使用する以外は実施例9を繰り返した。得られた生成物は、元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、ペンタエリスリトールテトラキス(β-エビチオプロビルチオプロピオネート)と判明した。

元素分析値:	(分析値)	(計算値)
C	44.63%	44.82%
H	5.98%	5.71%
S	32.88%	33.01%

マスペクトル(EI): M⁺ 776 (理論分子量776)

43

44

赤外吸収スペクトル: 1740 cm^{-1} (エステル結合の伸縮振動)
 620 cm^{-1} (エビスルフィド環の伸縮振動)

$^1\text{H-NMR}$: 3.8 ppm (s, 8H)
 3.1 (m, 4H)
 2.9-2.6 (m, 16H)
 2.5-2.4 (m, 16H)

$^{13}\text{C-NMR}$: 172.0 ppm, 63.7 ppm, 43.9 ppm,
 35.6 ppm, 32.5 ppm, 29.3 ppm
 27.8 ppm, 25.7 ppm

さらに、本化合物100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を、表1に示した。

【0043】比較例1

攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに、テトラブチルアンモニウムブロマイド100gをエビクロルヒドリン20.0kgに溶かし入れ、液温35~40℃で硫化水素3.5kgを通じた。その後、21%食塩水76.0Lを加え、3℃に冷却した後、同温度に保ちながら35%水酸化ナトリウム18.5Lを滴下した。反応後2時間、同温度で攪拌を続けた。反応混合物にトルエン50.1Lを加え、反応物を抽出し、トルエン層を水20.0Lで3回洗浄した。トルエン溶媒を留去した後、減圧蒸留(60~65℃/30Pa)し、純度99%(GC)で無色液状のジグリシジルスルフィド7.9kgを得た。次いで、攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコにジグリシジルスルフィド365.0gとチオ尿素76.2gおよび無水酢酸43.8gさらに溶媒としてトルエン1.6Lおよびメタノール2.7Lを仕込み、20℃で9時間反応した。反応後、反応物をトルエン4.3Lで抽出し、10%硫酸水溶液520mlで洗浄、水520mlで4回洗浄後、過剰の溶媒を留去したところ332.0gの生成物を得た。元素分析、質量分析、NMR分析、IR分析から、生成物はビス(β-エピチオプロピルチオ)スルフィドと判明した。ビス(β-エピチオプロピルチオ)スルフィド100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合し、これを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で2時間重合硬化し、光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定した結果を表2に示した。

10*【0044】比較例2

1, 2-ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタン100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表2に示した。

【0045】比較例3

ビス(β-エピチオプロピルチオエチル)スルフィド100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表2に示した。

【0046】比較例4

1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオエチル)シクロヘキサン100重量部にN, N-ジエチルエタノールアミンを0.3重量部配合しこれを厚さ2mmに調節した2枚のガラス板からなるモールド中に注入し、80℃で20時間重合硬化し光学材料を得た。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表2に示した。

【0047】比較例5

1, 8-ジメルカプト-4-メルカプトメチル-3, 6-ジチアオクタン48重量部とメタキシリレンジイソシアネート52重量部の混合物に硬化触媒としてジブチルスズクロライドを混合物100重量部に対して0.1重量部配合後均一液とし、さらに10mmHgの減圧下十分に脱気を行った。ついでモールドに注入後、オープン中で80℃、20時間重合硬化した。得られた材料の屈折率、アッペ数、耐熱性および強度を測定し結果を表2に示した。

【0048】

【表1】

*

実施例	化合物	n _D	v _D	耐熱性	強度
- 1	2,6-ジメチル-1,2:6,7-ジエチチオ-4-チアヘンテン	1.67	39	130℃	1.5J
- 2	式(1)のI中のSの個数がSと0の合計に対し平均で85%である2,6-ジメチル-1,2:6,7-ジエチチオ-4-チアヘンテン	1.66	40	130℃	1.2J
- 3	1,2-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオ)-プロパン	1.69	37	150℃	1.4J
- 4	2,3-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオ)-プロパン	1.68	38	>180℃	1.3J
- 5	1,5-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオ)-2,4-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオメチル)-3-チアヘンテン	1.70	36	>180℃	1.4J
- 6	1,11-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオ)-4,8-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンテン	1.70	36	150℃	1.2J
- 7	1,11-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオ)-5,7-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンテン	1.70	36	155℃	1.2J
- 8	1,11-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオ)-4,7-ビス(β-エチチオγ-ロビルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンテン	1.70	36	165℃	1.2J
- 9	トリメチロルプロパントリス(β-エチチオγ-ロビルチオアセテート)	1.62	43	120℃	1.7J
- 10	ヘンタエリスリトールテトラキス(β-エチチオγ-ロビルチオアセテート)	1.63	42	140℃	1.6J
- 11	ヘンタエリスリトールテトラキス(β-エチチオγ-ロビルチオプロピオネート)	1.62	43	120℃	1.7J

比較例					
- 1	ビス(β-エビチオプロピルチオ) スルフィド	1.58	45	105℃	0.5J
- 2	1,2-ビス(β-エチチオプロピルチオ) エタン	1.70	38	105℃	0.8J
- 3	ビス(β-エチチオプロピルチオ) スルフィド	1.70	35	95℃	0.7J
- 4	1,3-ビス(β-エチチオプロピルチオ) エチルシクロヘキサン	1.66	40	90℃	0.8J
- 5	1,8-ジメチル-7-オクテノール-4-メチル-7-オクテノール-3,6-ジメチル-7-オクテノール/メタキシレン シイソシアネート=48/52	1.66	32	75℃	2.0J

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// C 07 D 303/34

識別記号

F I

C 07 D 303/34